

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-107047

(43) 公開日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/058		9375-5E	H 0 1 G 9/ 00	3 0 1 A
		9375-5E		3 0 1 B

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平6-263298	(71) 出願人	000137030 株式会社ベトカ 東京都千代田区紀尾井町3番6号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月4日	(72) 発明者	西村 嘉介 茨城県鹿嶋市神栖町東和田4番地 株式会社ベトカ内
		(74) 代理人	弁理士 伊藤 稔 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【構成】 ① 負極に用いる活性炭素材の比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g} \sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ 、正極に用いる活性炭素材の比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g} \sim 2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、且つ負極に用いる活性炭素材の比表面積が正極に用いる活性炭素材の比表面積より小さい、電気二重層キャパシタ。② 活性炭素材が活性炭素繊維であること。③ 負極に用いる活性炭素材の重量割合が正極に用いる活性炭素材に対して、 $0.4 \sim 0.9$ であること。

【効果】 既存の電気二重層キャパシタと比較して負極に使用する活性炭素材の比表面積が小さくすむ。さらに負極の活性炭素材の重量は正極のその7割程度で良い。そのために、従来のキャパシタの負極と比較して体積において約半分程度にできる。これにより、キャパシタ全体の体積を大幅に小さくできる。

(2)

特開平8-107047

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性炭素材よりなる電極を両極に用いる電気二重層キャパシタにおいて、負極に用いる活性炭素材の比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g} \sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ 、正極に用いる活性炭素材の比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g} \sim 2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、且つ負極に用いる活性炭素材の比表面積が正極に用いる活性炭素材の比表面積より小さいことを特徴とする、電気二重層キャパシタ。

【請求項2】 活性炭素材が活性炭素繊維であることを特徴とする、請求項1記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項3】 活性炭素材よりなる電極を両極に用いる電気二重層キャパシタにおいて、負極に用いる活性炭素材の重量割合が正極に用いる活性炭素材に対して0.4～0.9であることを特徴とする、請求項1又は2記載の電気二重層キャパシタ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は活性炭素材、特に活性炭、活性炭素繊維を分極性電極に使用する改良された電気二重層キャパシタに関するものである。より詳細には、本発明の電気二重層キャパシタは、比表面積の異なる活性炭素材を分極性電極に使用したので、高い容量当たりの出力が得られる利点がある。

【0002】

【従来の技術】 近年、比表面積の大きな活性炭素材（ここで活性炭、活性炭素繊維などを総括して活性炭素材と定義する）を分極性電極として使用した電気二重層キャパシタの開発が積極的に行われている。電気二重層キャパシタとは、活性炭素材表面と電解液との間に形成される電気二重層を利用した大容量のコンデンサである。【0003】 電気二重層キャパシタは充放電に通常の二次電池の様な化学反応を伴わないために、二次電池と比較して内部抵抗が格段に低くエネルギー密度が低い割には出力密度が高く、大電流放電が可能である利点がある。さらに、充放電回数の制限が無いという特徴も有している。

【0004】 ただ、電気二重層キャパシタの最大の課題点はエネルギー密度が低くて高い出力容量が得難いことであって、この点を改良すべくこれまでに種々の検討がなされている。また、活性炭素材を分極性電極とする電気二重層キャパシタでは、電解液としてプロピレンカーボネート等の有機系溶媒に過塩素酸リチウム等の電解質を溶解させた非水性（有機系）液を用いる場合や、硫酸水溶液や水酸化カリウム水溶液等の水性液を用いる場合もあり、その電解液の面からの検討もなされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 今後、期待されるキャパシタの用途として自動車のエンジン始動用があるが、このような大電流放電が必要とされる用途においては、

2

上記電気二重層キャパシタが有望とされ、その性能の向上が要求されている。

【0006】 一般的に、電気二重層キャパシタの分極性電極に使用する活性炭素材の単位重量あたりのキャパシタ容量は、活性炭素材の比表面積に比例すると言われており、その単位重量あたりのキャパシタ容量を上げるためには比表面積の高い活性炭素材を使用する必要がある。

【0007】 一方、活性炭素材の比表面積を上げた場合には活性炭素材そのものの充填密度が低下する。このため活性炭素材の単位体積あたりのキャパシタ容量を最も多くするためには最適な比表面積が存在することがすでに知られている（特開平5-82395号公報）。しかし、電極の素材となる活性炭の比表面積を $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とする必要があり、収率が極端に低く、かつ体積が大きくなる問題があった。

【0008】

【問題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を種々検討した結果、分極性電極に用いる活性炭素材の比表面積を異ならせる、特に負極に用いる活性炭素材の比表面積を正極に用いるそれよりも小さくし、かつ両電極に用いる活性炭素材の最適比表面積を見出すことによって、比較的小さい比表面積の活性炭素材を用いてもキャパシタの単位重量（容量）あたりのキャパシタ出力容量を向上させることが可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】 すなわち、本発明は：

① 活性炭素材よりなる電極を両極に用いる電気二重層キャパシタにおいて、負極に用いる活性炭素材の比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g} \sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ 、正極に用いる活性炭素材の比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g} \sim 2500\text{ m}^2/\text{g}$ で、且つ負極に用いる活性炭素材の比表面積が正極に用いる活性炭素材の比表面積より小さい電気二重層キャパシタを提供する。また、

② 活性炭素材が活性炭素繊維である点にも特徴を有する。また、

③ 活性炭素材よりなる電極を両極に用いる電気二重層キャパシタにおいて、負極に用いる活性炭素材の重量割合が正極に用いる活性炭素材に対して0.4～0.9である、電気二重層キャパシタを提供する。

【0010】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の電気二重層キャパシタは、低内部抵抗であり、キャパシタの単位重量（容量）あたりのキャパシタ容量が高く、蓄電エネルギー量が大きいために、特に自動車のエンジン始動用等の大電流放電が必要な用途に適している。なお、ここでいう比表面積とは、BET法により測定し、測定精度を考慮して十の位を四捨五入して百の桁から表示したものを指す。

【0011】 図5は、本発明の電気二重層キャパシタの代表的構造を示す模式図である。図5において、1は正

(3)

特開平8-107047

3

極、2は負極、3はステンレス蓋、4はステンレスケース、5は封口体、6はセパレータ、7は電解液である。

【0012】(A)分極性電極に用いる活性炭素材の比表面積：従来、電気二重層キャパシタの正極、負極両極ともに同じ活性炭素材が使用されていたが、本発明者は両極に使用する活性炭素材の比表面積を変化させた場合におけるキャパシタ容量の変化について検討を重ねた結果、本発明に到達したのである。

【0013】すなわち、本発明の電気二重層キャパシタを構成する活性炭素材からなる分極性電極において、キャパシタの単位重量当たりの出力容量は、負極に用いる活性炭素材の比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g} \sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ 、正極に用いる活性炭素材の比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g} \sim 2500\text{ m}^2/\text{g}$ であって、且つ負極に用いる活性炭素材の比表面積が正極に用いる活性炭素材の比表面積より小さいことを特徴とする。

【0014】本発明において、負極側の活性炭素材が正極側よりも比表面積を低くすると良い理由について明確には説明できていないが、活性炭素材に吸脱着するイオンの大きさが関係していると推定される。即ち、正極に対して負極表面にドーブされるイオン種は、非水系、水系の電解液を問わず正極にドーブされるイオン種に比べサイズが小さいために、負極に用いる活性炭素材は比表面積が発達していない細孔径の小さなものでも高いドーブ能力を示すものと考えられるからである。

【0015】負極に用いる活性炭素材の比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g} \sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $500\text{ m}^2/\text{g} \sim 1300\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $600 \sim 1200\text{ m}^2/\text{g}$ であるのが良い。負極に用いる活性炭素材の比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では容量が小さく、一方、該比表面積が $1500\text{ m}^2/\text{g}$ を超えるとそれ以上比表面積を大きくしても容量増加が見られず、かえって密度が低下するため好ましくない。

【0016】すなわち、電気二重層キャパシタの体積あたりのキャパシタ容量を向上させるためには、活性炭素材の重量あたりのキャパシタ容量が同一の場合、上記のように負極材として比表面積の小さい活性炭素材を使用する方が良い。これは、活性炭素材の見かけの密度は比表面積が小さいほど高くなり、電極の高密度も高くなるためである。

【0017】また、正極に用いる活性炭素材の比表面積が $1000 \sim 2500\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $1000 \sim 2300\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $1200 \sim 2200\text{ m}^2/\text{g}$ であるのが良い。正極に用いる活性炭素材の比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では容量が小さく、一方、該比表面積が $2500\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると該活性炭素材の収率が極端に小さくなり実使用上好ましくない。

【0018】電解液として硫酸水溶液のような水性溶液を使用した場合には負極に使用する活性炭素材の比表面積としては、 $500 \sim 1200\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましく

4

は $600 \sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ のものを、また正極に使用する活性炭素材の比表面積としては、 $1200 \sim 1600\text{ m}^2/\text{g}$ 程度のものを使用するのが良い。電解液として過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液のような非水性溶液を使用する場合には、正極の活性炭素材としては $1800 \sim 2200\text{ m}^2/\text{g}$ 程度のものを使用し、負極の活性炭素材としては $1200 \sim 1600\text{ m}^2/\text{g}$ 程度のものを使用することが好ましい。

【0019】このように、分極性電極を構成する活性炭素材が効率よく作用するためには、負極に用いる活性炭素材の比表面積が正極に使用する活性炭素材の比表面積より小さいことが必要な要件である。本発明に使用する活性炭素材には、活性炭、活性炭素繊維などが含まれ、該活性炭の形態としては粉末状、粒状などが、また活性炭素繊維としては短繊維、ミルド、フィラメントなど任意の形状のものが使用できる。

【0020】ここで活性炭とは、オガ屑、ヤシガラ等の天然物、石炭等から得られる芳香族系多環縮合物、フェノール樹脂などの合成樹脂を炭法によって炭化・賦活したものを指す。ここで活性炭素繊維とは、石炭、石油等のピッチ、フェノール系、アクリル系、芳香族ポリアミド系、セルロース系等の樹脂を炭法により炭化・賦活したものを指す。

【0021】本発明においては、これらの原料に特に限定されるものではないが、特に好ましく使用されるのは活性炭素繊維である。活性炭素繊維は比表面積の調整や細孔分布の調整が容易に行うことができ、且つ比表面積の大きなものの製造も容易である。また、活性炭素繊維はシート状の形態に成形し易いという利点も有している。

【0022】なお、比表面積が小さい場合、例えば $800\text{ m}^2/\text{g}$ 程度のものでは上記の活性炭素繊維の製造上必要な所謂賦活処理を行うことなく、 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ 程度の低温熱処理（乾留）を行うだけで十分であり、このような炭化処理品も本発明に用いることができる。

【0023】本発明に係る比表面積が種々異なる活性炭素材を製造するには、特に賦活の際の温度と時間などを種々変更することにより、意図する比表面積の活性炭素材が得られる。本発明において使用される活性炭素繊維の原料は、好ましくはフェノール系或いはピッチ系、特に石油ピッチ系のものを使用するのが良い。これらの原料を使用した場合には、活性炭素繊維の比表面積を調整しやすく、且つ賦活収率も高く有利である。

【0024】本発明において活性炭素材電極を作製する方法は特に限定されないが、従来知られている活性炭素材電極の製造手法をそのまま使用することが出来る。例えば、活性炭の場合、シート状に圧延したシート状物、粉末状の活性炭を焼結したもの、活性炭の粉末と硫酸水溶液とを混合しペースト状にし、アルミ基板に薄層状に積層したもの（特開昭63-244609号公報、特開

(4)

特開平8-107047

5

6

平2-174210号公報)、フェノール樹脂成形体を発泡・炭化・賦活した後に電解液を含浸したものなどが挙げられる。

【0025】また、活性炭素繊維の場合、不織布状、織布状に適用するものや、活性炭素繊維の織布を使用し、電解液を含浸するもの(特開昭64-82514号公報)等を挙げることができる。

【0026】(B) 電解液: 本発明に使用できる非水系系電解液とは、溶媒としては非プロトン性でかつ高誘電率のものが用いられる。具体例として、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、アセトニトリル、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等を挙げることが出来る。これらの非水系溶媒は一種または二種以上の混合溶媒として用いることができる。

【0027】さらに、これら非水系溶媒中で使用される電解質としては、金属の陽イオン、4級アンモニウムカチオン、カルボニウムカチオン等の陽イオンと陰イオンの塩を挙げることが出来る。ここで用いられる陰イオンとしては、例えば $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{P}^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 等が挙げられる。具体的な電解質として、例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{Bu}_4\text{N}^+\cdot\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{NaBF}_4$ 等を挙げうる。

【0028】本発明に使用する水系系電解液とは溶媒として水を使用したものである。その水系系電解液に用いる電解質として、例えば $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 等を挙げることができる。本発明に使用する水系電解液は特に限定されないが、特に好ましくは硫酸水溶液を使用するのが良い。硫酸水溶液を使用した場合には、各種の電解液の中でも活性炭素材の単位重量あたりのキャパシタ容量が高くなるので好ましい。

【0029】本発明に使用する電解液としては、非水系(有機極性溶媒)系又は水系系のいずれのものも使用することが出来る。なかでも、電解液として水系を用いると、負極材のコスト面からも好ましい。また、電解液として水性溶液、特に硫酸水溶液を使用すると、キャパシタの出力容量の向上が大きい。

【0030】電解液中の電解質の濃度は特に限定されないが水系の場合には10重量%～60重量%、好ましくは20重量%～40重量%とするのが良い。非水系溶媒の場合の電解質の濃度は0.5M/L～3M/L、好ましくは1M/L～2M/Lの範囲が望ましい。

【0031】(C) 分極性電極に用いる活性炭素材の重量比: また、本発明においては、上記のように両極に比表面積の異なる活性炭素材を用いることを特徴とするものであるが、或いは従来技術と同じように両極に同じ比表面積の活性炭素材を使用するなど本発明の範囲外の場合でも、負極の活性炭素材の重量を正極の活性炭素材の重量に比して大幅に減少させることによりキャパシタの重量あるいは容量あたりの出力容量を向上させることも

できる。

【0032】もちろん、本発明の場合に上記ケースを適用すれば、より一層のキャパシタの出力容量の向上を図ることができる。すなわち、負極に用いる活性炭素材の重量割合を正極に用いる活性炭素材に対して0.4～0.9、好ましくは0.5～0.8とすることが望ましい。

【0033】負極の活性炭素材の重量が正極の活性炭素材の重量に対して0.4未満では容量が小さく実使用上好ましくないし、0.9を超えると負極の活性炭素材の重量が増加してもキャパシタの出力容量が殆ど向上しなく意味がない。電解液として硫酸水溶液のような水性溶液を使用した場合には、負極活性炭素材の量は、正極の活性炭素材に対して0.5以上0.7以下であることが好ましい。

【0034】また、電解液としてプロピレンカーボネート、過塩素酸リチウムのような非水系溶液を使用した場合には負極の活性炭素材の量は0.4以上0.9以下であることが好ましい。

【0035】

【作用】

① 従来に比べ、負極に使用する活性炭素材の比表面積を小さくできて収率が向上するとともに、その高密度が高くなるため、負極そのものをより高濃密度化出来る。そのため、電気二重層キャパシタ中に占める負極の体積を小さく出来る。

② さらに、負極に使用する活性炭素材の重量を少なく出来るため、負極そのものの占める体積を小さく出来る。

③ 【0036】③ 負極の体積が小さくなった分従来と同様の容室内で、正極の活性炭素材の重量を増やすことができ、3割程度のキャパシタ容量のアップが可能となる。

④ 負極の活性炭素材の比表面積を小さくし、且つ正極、負極両極に用いる活性炭素材の最適な比表面積及び使用量を設計することが可能となり、キャパシタの容量当りのコスト低減が可能となる。

【0037】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。

〈実施例1〉＜水性液-石油ピッチ系活性炭素繊維の使用と比表面積の変化＞

石油の分解残渣油を熱処理して得た軟化点270℃の光学的等方性ピッチを幅2mmのスリット中に直径0.2mmの紡糸孔を一行に1,000個有する口金を用いて紡糸してピッチ繊維を製造した。この紡出されたピッチ繊維を捕集部分が3.5メッシュのステンレス製金網で構成されたベルトの背面から吸引してベルト上に捕集した。

【0038】得られたピッチ繊維のマット状物を空气中

(5)

特開平8-107047

7

で平均昇温速度4℃/分で不融化処理を行った後、窒素ガス中で600℃で軽度炭化処理を行った。この軽度炭化系を用い、水蒸気中800℃～950℃の温度範囲で10分～50分間炭化処理を行い、比表面積400m<sup>2</sup>/g～2500m<sup>2</sup>/gの種々の石油ピッチ系活性炭素繊維を作製した。

【0039】上記の手法で得られた1800m<sup>2</sup>/gの比表面積を持つ活性炭素繊維40mgを正極とし、負極には400m<sup>2</sup>/gの活性炭素繊維10mgを用い、図5に示す構造の電気二重層キャパシタを試作しその容量の測定を行った。この様に、負極に対して40mgという大過剰量の活性炭素繊維を正極に用いることにより、キャパシタの容量は負極の活性炭素繊維のみに影響を受けることになり、最適な負極用活性炭素繊維の検討が可能となる。

【0040】電解液としては30重量%の硫酸水溶液を用い、活性炭素繊維を硫酸水溶液に浸漬した後、この状態で減圧処理を行うことにより活性炭素繊維に完全に電解液を含浸させキャパシタを作製した。この様に試作したキャパシタを用い容量を測定したところ20F/gであった。

【0041】活性炭素繊維1g当りのキャパシタ容量とは、正極に0.5g、負極に0.5gの活性炭素繊維を使用した場合のキャパシタの容量を指す。このため本実施例において測定した容量を20mg（負極の活性炭素繊維の使用量×2）で割ることにより活性炭素繊維1g当りの容量とした。

【0042】次に、負極に500m<sup>2</sup>/gの比表面積を持つ活性炭素繊維を10mg用い、正極は上記と同様1800m<sup>2</sup>/gの活性炭素繊維40mgで電気二重層キャパシタを作製し、39F/gの容量を得た。以下、同様に負極に使用する活性炭素繊維の比表面積を種々変化させ、キャパシタ容量を測定した。その結果を図1に示した。

【0043】すなわち、図1は水性電解液使用時における、負極に使用する活性炭素繊維の比表面積を種々変化させた時のキャパシタ容量の変化を示す。図1によると、負極に用いる活性炭素繊維の比表面積が500m<sup>2</sup>/gを超えたあたりから、キャパシタ容量が急速に増大し、比表面積が800m<sup>2</sup>/gでは57F/gの容量に達し、比表面積が1000m<sup>2</sup>/g以上の場合には比表面積が増加しても容量の増加が極めて少なく、比表面積が1200m<sup>2</sup>/gを超えたあたりからはほぼ一定した。

【0044】同様な手法を用いて硫酸水溶液系における正極の活性炭素繊維の比表面積のキャパシタ容量に及ぼす影響を検討した。すなわち、負極には比表面積が1000m<sup>2</sup>/gの石油ピッチ系活性炭素繊維を40mg使用し、正極には種々の比表面積を持つ活性炭素繊維を10mg用い、それぞれのキャパシタ容量を測定した。その結果も図1に示した。活性炭素繊維の比表面積が10

8

00m<sup>2</sup>/gを超える頃から容量は急速に増大し、比表面積が1600m<sup>2</sup>/gとなったあたりからはほぼ一定した。

【0045】（実施例2）＜非水性液-石油ピッチ系活性炭素繊維の使用と比表面積の変化＞

実施例1で得られた石油ピッチ系活性炭素繊維を用い、実施例1と同様の手法で非水性電解液系での検討を行った。用いた電解液は、1M/Lの過塩素酸リチウムのブロビレンカーボネート溶液を使用した。負極及び正極に及ぼす比表面積の影響の測定結果を図2に示した。

【0046】すなわち、図2は非水性電解液使用時における、負極に使用する活性炭素繊維の比表面積を種々変化させた時のキャパシタ容量の変化を示したものである。図2によると、負極に用いた活性炭素繊維の比表面積が800m<sup>2</sup>/gを超えたあたりからキャパシタ容量が急激に増加し、比表面積が1400m<sup>2</sup>/gを超えたあたりからはほぼ一定となり、2000m<sup>2</sup>/gの場合に35F/gに達した。一方、正極の容量は比表面積が1600m<sup>2</sup>/gを超えたあたりから増大し、比表面積が増大するに従い増加し、比表面積が2500m<sup>2</sup>/gのときに30F/gに達した。

【0047】（実施例3）＜両極に同一比表面積の石油ピッチ系活性炭素繊維の使用とその量比の変化＞

実施例1において得られた種々の比表面積の石油ピッチ系活性炭素繊維を用い、両極に同じ比表面積の活性炭素繊維を用いたときの負極活性炭素繊維量の影響を検討した。

【0048】電解液として30重量%の硫酸水溶液を使用し、1200m<sup>2</sup>/gの活性炭素繊維を正極と負極にそれぞれ20mg用いて電気二重層キャパシタを試作した後、その容量を測定し34F/gを得た。

【0049】次に、負極の活性炭素繊維量を15mgに減少させ同様にキャパシタ容量の測定を行ったところ、やはり34F/gであった。以後、同様に負極の活性炭素繊維量を順次1mg程度ずつ減らして行きキャパシタ容量の測定を繰り返したところ、11mgまではほとんど変化はなかったが、10mgすなわち正極に対して半分に減らしたところ、キャパシタ容量は30F/gに減少した。

【0050】この様に、正極20mgに対して負極の活性炭素繊維量を11mgまで減少しても容量の減少が見られなかったことから、負極の適正量を11mgとし正極に対する比率を11/20=0.55とした。同様にして、種々の比表面積の活性炭素繊維の場合の負極の適正量を求めた。その結果を図3に示した。

【0051】すなわち、図3は両極に同じ比表面積の活性炭素繊維を使用した場合、負極の活性炭素繊維の適正量の変化と比表面積の変化の傾向を示すグラフである。図3に示されるように、同じ比表面積の活性炭素繊維を用いた場合において、正極に対する適正な負極の活性炭

9

素繊維の量は、0.5～0.7であった。さらに、電解液として過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液を使用した非水系において、両極に同じ比表面積の活性炭素繊維を用いたときの適正な負極の活性炭素繊維量の検討を行った。その結果も図3に示した。この場合の適正な負極の活性炭素繊維の量は正極の活性炭素繊維に対して0.4～0.9であった。

【0052】(実施例4)＜水性・非水性液-フェノール系活性炭素繊維の使用と比表面積の変化＞

ノボラック系フェノール樹脂(住友デュレス製PR-53195)を130℃で溶融紡糸した。口数252、紡糸口金直径0.20mmφ、巻取り速度520m/分の条件で紡糸を行い、1.90dの未硬化フェノール樹脂繊維を得た。

【0053】該未硬化フェノール樹脂系繊維を20重量%塩酸と15重量%のホルムアルデヒドからなる混合水溶液に室温で浸漬し、昇温を開始した。96℃の温度まで昇温した後この温度で8時間保持した。次いで、2%のアンモニアと50%のメタノールよりなる混合水溶液に70%で1時間浸漬した。この繊維を取り出し水洗及び乾燥を行い、硬化したフェノール繊維を得た。

【0054】この繊維は繊維が2.1dであって、強度19kg/mm<sup>2</sup>、伸度40%の物性を有していた。この繊維をプロパンの燃焼ガス中で種々の条件で賦活を行い、400～2500m<sup>2</sup>/gの比表面積をもつフェノール系活性炭素繊維を得た。この活性炭素繊維を用い、電解液として硫酸水溶液を使用し、実施例1と同様にして負極及び正極の容量を求めたところ図1とはほぼ同様の傾向を示した。

【0055】すなわち、負極容量においては、負極に用いる活性炭素繊維の比表面積が500m<sup>2</sup>/gを超えたあたりから、キャパシタ容量が急速に増大し、比表面積が1200m<sup>2</sup>/gを超えたあたりからはほぼ一定した。また、正極容量に関しては、正極の活性炭素繊維の比表面積が1000m<sup>2</sup>/gを超える頃から容量は急速に増大し、比表面積が1600m<sup>2</sup>/gとなったあたりからはほぼ一定した。

【0056】さらに、電解液として1M/Lの過塩素酸リチウムプロピレンカーボネート溶液を用い、実施例2と同様に非水系における検討を行ったところ、図2とはほぼ同様の結果を得た。すなわち、負極容量は負極に用いた活性炭素繊維の比表面積が800m<sup>2</sup>/gを超えたあたりからキャパシタ容量が急速に増加し、比表面積が1400m<sup>2</sup>/gを超えたあたりからはほぼ一定となった。一方、正極の容量は比表面積が1600m<sup>2</sup>/gを超えたあたりから増大し、比表面積が増大するに従い増加した。

【0057】(実施例5)＜水性・非水性液-活性炭の使用と比表面積の変化＞

ヤシ殻を出発原料とし賦活処理を行い、比表面積400

(6)

特開平8-107047

10

～2000m<sup>2</sup>/gの種々の比表面積の活性炭を得た。この活性炭を用い実施例1及び実施例2と同様に、水系及び非水系における負極及び正極に用いる活性炭の比表面積の容量に及ぼす影響を測定した。

【0058】この時、次のような手順で粉末活性炭からなる電極を作製した。すなわち、活性炭粉末に液状潤滑材としてプロピレングリコールを加えて混合した後、PTFE水性ディスパーション(ダイキン工業(株)製D-1)を加え混練りを行った。このものを1mmの厚さのシートに圧延成形し熱風乾燥した後、電気二重層キャパシタの電極とした。その結果は図1及び図2に示したものとほぼ同様のものであった。

【0059】(実施例6)＜両極の比表面積が異なる石炭ピッチ系活性炭素繊維の使用と量比の変化＞

実施例1と同様に、正極に比表面積が1400m<sup>2</sup>/gの石炭ピッチ系活性炭素繊維を20mg用い、負極に800m<sup>2</sup>/gの比表面積のものをを用い、実施例3と同様にして順次負極に使用する活性炭素繊維量を20mgから順次減少させつつ容量を測定した。その結果を図4に示した。

【0060】なお、正極に比表面積1400m<sup>2</sup>/g、負極に比表面積800m<sup>2</sup>/gの活性炭素繊維を20mgずつ用いた場合のキャパシタ容量を測定したところ39F/gであった。この容量をベースに容量比を求めた。すなわち、図4は負極の活性炭素繊維の量の変化に応じた出力容量の変化の傾向を示すグラフである。

【0061】負極に用いる活性炭素繊維の比表面積を正極の約1/2のものにしてもキャパシタとしての容量は低下しないばかりか、図4によると正極に対する負極の使用比率を70%となるまで減少させてもキャパシタ容量は低下しないことが分かった。

【0062】(実施例7)＜両極の比表面積の異なる石炭ピッチ系活性炭素繊維ミルドの使用とその量比の変化＞

実施例1と同様に、比表面積800m<sup>2</sup>/g及び1400m<sup>2</sup>/gの石炭ピッチ系活性炭素繊維を得た。この活性炭素繊維をジェットミルで粉碎して平均粒径20μmの活性炭素繊維ミルドを得た。実施例5と同様にしてこの活性炭素繊維ミルドにPTFEを加えシート化した後ロールプレスにより圧延し、比表面積800m<sup>2</sup>/gの活性炭素繊維ミルドからのものは0.4mm、比表面積1400m<sup>2</sup>/gの活性炭素繊維ミルドからのものは1.0mmの厚みのシートを作製した。

【0063】得られたシートの高密度を測定したところ、比表面積が800m<sup>2</sup>/gからのものは0.8g/cm<sup>3</sup>と高密度のものであった。一方、1400m<sup>2</sup>/gからのものは0.5g/cm<sup>3</sup>であった。これらのシートを直径15mmφの円形に打抜き、比表面積800m<sup>2</sup>/gの活性炭素繊維ミルドからの電極を負極とし、比表面積1400m<sup>2</sup>/gからのシートを正極として電

(7)

特開平8-107047

11

12

電気二重層キャパシタを試作し、キャパシタ容量を測定したところ37F/gの値を得た。この時、正極、負極に用いられている活性炭素繊維ミルドの使用重量比率は正極：負極＝1：0.6であった。

【0064】(比較例1)実施例7と同様にして比表面積1400m<sup>2</sup>/gの活性炭素繊維ミルドを用い、厚さ0.7mm、嵩密度0.5g/cm<sup>3</sup>のシートを作製し、これまでの常法通り正、負極両極に用い電気二重層キャパシタを作製した。この時、正極、負極に用いられている活性炭素繊維ミルドの使用重量比率は正極：負極＝1：1であった。正極、負極の厚みの和は実施例7と同じく1.4mmであったが、キャパシタ容量を測定したところ26F/gと実施例6に比べ3割少ないものであった。

【0065】

【発明の効果】本発明の電気二重層キャパシタは既存の電気二重層キャパシタと比較して負極に使用する活性炭素素材の比表面積が小さくてすむ。さらに負極の活性炭素素材の重量は正極のその7割程度で良い。そのために、キャパシタの負極は従来の電気二重層キャパシタの負極と比較し、体積において約半分程度にすることができ、これによりキャパシタ全体の体積を大幅に小さくすることが可能となった。

\*【図面の簡単な説明】

【図1】水性電解液使用時における、両極に使用する活性炭素繊維の比表面積を種々変化させ、得られたキャパシタ容量の変化をグラフに示す。

【図2】非水性電解液使用時における、両極に使用する活性炭素繊維の比表面積を種々変化させ、得られたキャパシタ容量の変化をグラフに示す。

【図3】両極に同じ比表面積の活性炭素繊維を使用した場合、負極の活性炭素繊維適正量の変化と比表面積の変化の傾向を示すグラフである。

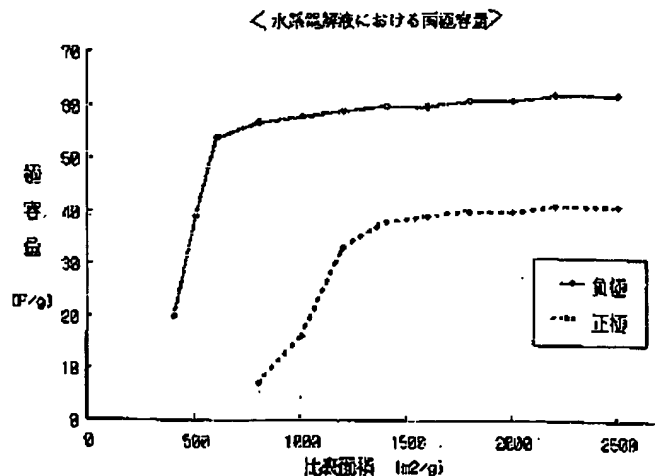
【図4】負極の活性炭素繊維適正量の変化に応じた出力容量の変化の傾向を示すグラフである。

【図5】本発明の電気二重層キャパシタの代表的構造を示す模式図である。

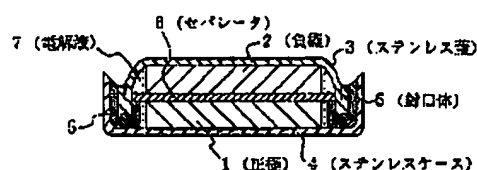
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 ステンレス蓋
- 4 ステンレスケース
- 5 封口体
- 6 セパレータ
- 7 電解液

【図1】



【図5】

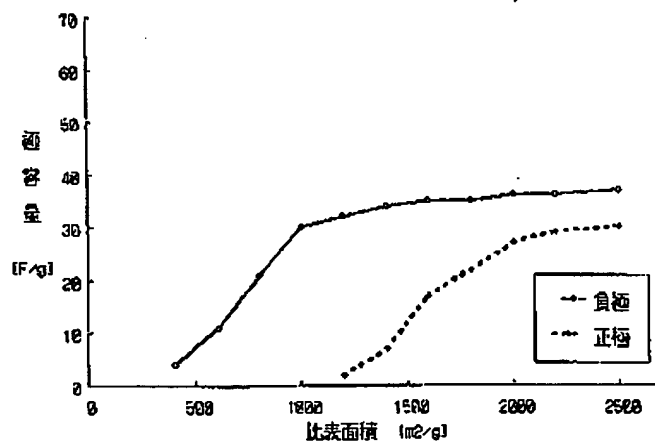


(8)

特開平8-107047

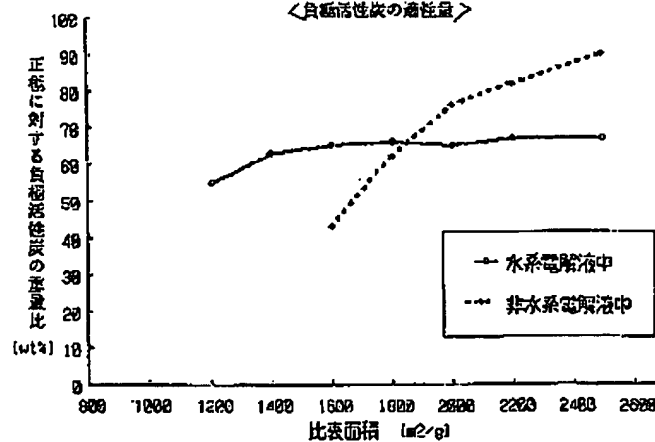
【図2】

＜非水系電解液における両極容量＞



【図3】

＜負極活性炭の適性量＞





(9)

特開平8-107047

【図4】

